

51

BUNDESREPUBLIK DEUTSCHLAND

Int. Cl.:

C 07 b

C 07 f

D 06 m

DEUTSCHES PATENTAMT



52

Deutsche Kl.:

12 o - 27

12 o - 26/03

8 k - 3

10

11

# Offenlegungsschrift 1 518 551

21

Aktenzeichen:

P 15 18 551.0 (B 81814)

22

Anmeldetag:

7. Mai 1965

43

Offenlegungstag: 6. Februar 1969

Ausstellungspriorität: —

30

Unionspriorität

32

Datum: —

33

Land: —

31

Aktenzeichen: —

54

Bezeichnung:

Wäßriges Imprägnierbad zum Oleophobieren sowie Verfahren zur Herstellung des Imprägniermittels

61

Zusatz zu:

1 232 959

62

Ausscheidung aus: —

71

Anmelder:

Blöchl, Walter, 7500 Karlsruhe

Vertreter: —

72

Als Erfinder benannt:

Erfinder ist der Anmelder

Benachrichtigung gemäß Art. 7 § 1 Abs. 2 Nr. 1 d. Ges. v. 4. 9. 1967 (BGBl. I S. 960): 19. 4. 1968

DT 1518551

ORIGINAL INSPECTED

1. 69 909 806/1081

11/120

Wässriges Imprägnierbad zum Oleophobieren, sowie Ver-  
fahren zur Herstellung des Imprägniermittels.

Zur Öl-, schmutz- und wasserabweisenden Imprägnierung von Textilien, Fäden, Garnen, sowie Leder, Papier, Holz, Kunststoffolien, Lack- und Metalloberflächen werden seit geraumer Zeit wässrige Emulsionen und nichtwässrige Lösungen von Fluoralkylharzen verwendet. Aus wirtschaftlichen und arbeitshygienischen Gründen werden dabei bevorzugt wässrige Emulsionen verwendet, da der Einsatz der erforderlichen großen Lösungsmittelmengen kostspielig, feuergefährlich und gesundheitsschädlich ist. Diese Harz-emulsionen sind jedoch äußerst empfindlich, und im praktischen Betrieb treten häufig Ausflockungen und Fällungen auf, die auf auftretende Verunreinigungen oder PH-Änderungen zurückzuführen sind. Überaus schwierig ist außerdem die aus wirtschaftlichen Gründen geforderte Einbadimprägnierung auszuführen, da sehr häufig die weiteren Appreturschritte z.B. Knitterfestausrüstung die Emulsion fällen oder noch empfindlicher machen. Die Emulsionen altern schnell und vielfach ist es unmöglich die Bäder länger als zwei Tage zu halten. Ein weiterer Nachteil dieser Emulsionen ist das häufige Entstehen verderbener Ware, die während des unbeobachteten Ausflockvorganges durch das Bad gezogen wurde, dadurch unansehnlich wird und nicht mehr gereinigt werden kann. Häufig zieht auch die Emulsion bei Unregelmäßigkeiten

909806/1081

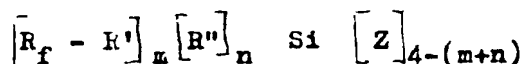
auf den Stoffen verschieden stark auf, was bei der Ware im Gebrauch sichtbar wird. Die zu Imprägnierzwecken bekannten Emulsionen besitzen neben einer guten oleophoben, nur eine abgeschwächte hydrophobe Wirkung. Ihr Oleophobierungseffekt wird aber bei Zusatz von Hydrophobierungsmitteln wiederum abgeschwächt, so daß bisher beide Effekte mit optimaler Wirkung schwer erreichbar sind.

Die vorliegende Erfindung beschreibt nun eine echte wässrige Lösung eines Imprägniermittels aus einer Fluoralkylsiliumverbindung, die überaus hohen oleophoben als auch hydrophoben Imprägniereffekt auf vielerlei Substraten hervorruft und die völlig unempfindlich auf gebräuchliche Verunreinigungen und größere PH-Schwankungen ist. Diese Lösung besitzt ohne Zusätze bereits eine hohe Netzkraft. Sie kann gleichzeitig als Netzmittel beim Aufbringen zugemischter anderer Appreturmittel verwendet werden. Diese Eigenschaft ist bei dicken Textilien und Leder besonders wichtig um ein sparsames und gleichmäßiges Aufsiehen zu ermöglichen. Das erfindungsgemäße Imprägnierbad ist eine wässrige oder wässrig alkoholische Lösung eines Fluoralkylalkoxysilans, das einen oder höchstens zwei fluorierte Alkylreste und gegebenenfalls ein bis zwei kleinere Kohlenwasserstoffreste an Silizium gebunden enthält. Am Silizium sind über Sauerstoffatome nach Art eines Alkoxysilans ein bis drei aliphatische Polyole, Polyäther, Alkanolamine, Oxy-carbonsäuren, sowie ihrer Polyol-, oder Polyätherester in linearer

oder cyclischer Weise gebunden. Solche Fluoralkylalkoxysilane sind trotz des erforderlichlich langen Fluoralkylrestes, der an Silicium gebunden ist, unerwarteterweise noch wasserlöslich und grensflächenaktiv. Eine weitere völlig überraschende Eigenschaft solcher wässriger Lösungen ist ihre außergewöhnliche Stabilität gegen das Ausfallen von Polysiloxan, da doch bei homogenen Alkoxysilanen normalerweise in Gegenwart von Wasser Hydrolyse und Kondensation eintritt. Erst diese Eigenschaft ermöglicht es, wässrige Fluorsiliconlösungen in der Praxis wirtschaftlich einzusetzen. Ein Ausfallen oder Ausflocken aus wässrigen Lösungen dieser Fluoralkylalkoxysilane, die zwei bis drei Alkoxygruppen des angegebenen Typs enthalten, ist auch nach Wochen und Monaten nicht beobachtbar, obwohl nach derzeitigen Erfahrungen über das Verhalten der Alkoxysilane, das Gleichgewicht ganz auf seiten des Silanols, bzw. Polysiloxans liegen müßte, was besonders für die trifunktionellen Mono-(Fluoralkyl)trialkoxysilane zutreffen müßte. Erst diese unerwartete Stabilität erlaubt es, Substrate in ökonomischer Weise aus wässrigen Lösungen mit trifunktionellen Fluorsiliconen zu imprägnieren, die nach angemessener Lagerzeit oder nach kurzzeitiger Erhitzung auf der Faser waschfest gebunden werden können. Möglicherweise läßt sich diese Stabilität mit einer schwachen Absättigung der Nebenvalenzen des koordinativ sechswertigen Siliziumatoms, durch die in den Alkoxygruppen enthaltenen Heteroatome, die dann dem Silizium gegenüber als Elektronendonatoren auftreten,

erklären. Besonders wirksam als Alkoxygruppen sind hierzu 1,2- und 1,3-Glykole und die aus ihnen aufgebauten linearen Polyäther, insbesondere Äthylens, Glykol, Diglykol, Tri- und Polyglykol, weitere Aminoalkohole, insbesondere Mono-, Di- und Triäthanolamin, sowie Glykolsäure und Oxypropionsäure oder ihre Derivate. Von den Polyolen wäre noch Glycerin erwähnenswert.

Diese stabilen wässrigen oder wässrig-alkoholischen Fluor-siliconlösungen erhält man durch Auflösen von Fluoralkylalkoxysilanen, die durch Umsetzung von



m = 1 bis 2, vorzugsweise 1

n = 0 bis 2, vorzugsweise 0 und 1

Z = Halogen, Wasserstoff, Acyl- oder Alkoxyrest, vorzugsweise Methoxyrest

R'' = kleiner Alkylrest, vorzugsweise Methyl oder Vinyl

R<sub>f</sub> = X (CF<sub>2</sub>)<sub>n</sub>-

n = größer als 6, vorzugsweise 7 - 14

X = H, Cl, Br, vorzugsweise F

Ein Teil, aber nicht mehr als die Hälfte der (CF<sub>2</sub>) - Gruppen kann durch CCl ersetzt sein

-R' = Difunktioneller organischer Rest mit zwei oder mehr Kohlenstoffatomen, vorzugsweise -CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-, -CH=CH-, -(CH<sub>2</sub>)<sub>6</sub>-, -C<sub>3</sub>H<sub>6</sub>O-C<sub>3</sub>H<sub>6</sub>-

mit aliphatischen Hydroxylverbindungen gewonnen werden, die im Folgenden aufgeführt sind:

1,2-Glykole, insbesondere Äthylenglykol, ihre Halbestere und

-Äther

1,3-Glykole, insbesondere 1,3-Propandiol, ihre Halbesther und

-Äther

Polyole, insbesondere Glyzerin

Oxycarbonsäuren, insbesondere Glykolsäure, Oxypropionsäure,

ihre Glykol- und Polyglykolester und -Äther und ihre

Salze, Nitrile oder Amide.

Alkanolamine, und ihre Polyglykoläther, insbesondere Mono-

und Diäthanolamin

Polyäther, insbesondere Diglykol und Triglykol, wobei in

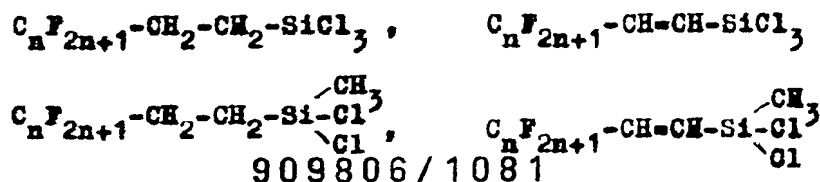
allen Verbindungen die nach der Silanolveresterung

noch freiständigen Hydroxylgruppen durch kleine Alk-

oxygruppen oder Acylgruppen veräthert bzw. verestert

sein können.

Wie aus dieser Aufstellung ersichtlich ist, muß es sich zur Erzielung hydrolysebeständiger Fluoralkylalkoxysilane um Veresterungskomponenten handeln, die mindestens eine alkoholische Hydroxylgruppe für die Veresterung besitzen und dazu in 2 oder 3-Stellung ein Heteroatom mit Elektronendonatoreigenschaft, insbesondere Sauerstoff, Aminstickstoff oder Nitrilstickstoff. Die besten Ergebnisse werden mit den Veresterungsprodukten aus Glykol, Di- und Triglykol, niederen Polyglykolen und den Äthanolaminen erzielt. Solche Veresterungsprodukte mit Fluoralkyltrichlorsilanen der Formel



909806/1081

n = 7 bis 14

ergeben vorzügliche stabile Lösungen, die in einer Konzentration von 5 % bis herab zu 1 ‰ und weniger, gute oleophobe und auch stark hydrophobe Imprägnierwirkung erzeugen. Die zur Herstellung der wässrigen Lösungen notwendigen Fluoralkylalkoxysilane werden erfindungsgemäß am besten durch Umsetzung der entsprechenden Chlorsilane oder Hydrogensilane oder durch Umesterung anderer verfügbarer Alkoxysilane mit den Esterkomponenten in an sich bekannter Verfahrensweise erhalten. Die hierfür notwendigen Fluoralkylsilisiumverbindungen werden in geeigneter Weise nach B 76 756 IV b/12 o oder nach B 78510 I V b/12 o erhalten. Häufig enthalten diese Verbindungen noch organisch gebundenes Jod, das durch Reduktion mit Natriumamalgam in methanolischer Lösung, oder mit Zink in salzsaurer, oder ammonbromid- oder ammoniakhaltiger alkoholischer Lösung gegen Wasserstoff ausgetauscht werden kann. Dabei kann die Dejodierungsstufe, sowohl nach Umsatz der Chlorsilane mit Methanol zu Methoxysilanen erfolgen, die im Anschluß daran mit den Veresterungskomponenten katalytisch umgeestert werden, oder man setzt die Chlorsilane sofort mit den Veresterungskomponenten um und reduziert dann. Letzterer Weg bereitet aber größere Schwierigkeiten bei der Abtrennung der anorganischen Jodide, die dann durch Dialyse oder mittels Ionenaustauscher oder durch Fällungsreaktion zur Rückgewinnung des Jods entfernt werden müssen.

Im Einzelnen geht man zweckmäßig von Fluoralkylchlorsilanen aus, die, sofern sie nach B 76 756 IV b/12 o hergestellt wurden, außer dem jodhaltigen Produkt auch noch olefinisches Silan enthalten, das durch HJ-Abspaltung von dem Primärprodukt stammt.

909806/1081

Auch dieses olefinische Fluoralkylchlorsilan führt zu gleich wirksamen Produkten und wird also im Reaktionsgemisch belassen. Diese Chlorsilane werden nun in Diisopropyläther gelöst und langsam unter Kühlung und heftigem Rühren zu einem größeren Überschuß Methanol getropft, in dem sich ein Überschuß flüssiges Natriumamalgam befindet. Man rührt also nach Zufügen des Chlorsilans das entstandene Methoxysilan eine halbe bis zwei Stunden intensiv bei Raumtemperatur bis zu 60°C mit Natriumamalgam. Darauf neutralisiert man die vom Amalgam getrennte Lösung mit gasförmiger HCl und setzt anschließend Wasser zu, extrahiert durch kräftiges Schütteln und kann dann eine wässrige Phase mit allen anorganischen Salzen, wie Jodiden, abtrennen, während die ätherische Lösung das jodfreie Fluoralkylmethoxysilan enthält. Diese Lösung wird mit  $\text{CaCl}_2$  getrocknet und das Lösungsmittel abdestilliert. Nun mischt man diesen Rückstand mit den oben beschriebenen Veresterungskomponenten, wobei man zweckmäßig etwas Tetrahydrofuran als Lösungsvermittler zufügt und setzt eine katalytische Menge Natriummethylat, Benzyltrimethylammoniumhydroxyd oder p-Toluolsulfonsäure zu. Nun erhitzt man auf 70 - 150°C, bzw. 50 - 80°C etwa 1 bis 5 Stunden. Dabei kann man später das entstehende Methanol samt dem Tetrahydrofuran abdestillieren lassen. Nach dieser Umesterung ist eine erkaltete Probe dieses Gemisches in Wasser vollkommen löslich und kann zur Herstellung des wässrigen Imprägnierbades verwendet werden. Als dritter möglicher Weg besteht noch die



Reduktion des Chlorsilans in ätherischer Lösung mit Lithiumaluminiumhydrid, wobei auch das organisch gebundene Jod gegen Wasserstoff ausgetauscht wird.  $+34^{\circ}\text{C}$  und  $1/2$  Stunde Reaktionszeit reichen für diese Reduktion aus. Dieses Hydrogensilan kann nun mit den Veresterungskomponenten nach Zufügen von wenig  $\text{H}_2\text{PtCl}_6$  bei etwa 80 bis  $100^{\circ}\text{C}$  umgesetzt werden, wobei man wiederum Fluoralkylalkoxysilane gewinnt, die zur Herstellung wässriger Imprägnierbadlösungen geeignet sind. 0,1 bis 50 g dieser Fluoralkylsilicone werden in 1 l Wasser gelöst.

Etwas niedere Alkohole können im Wasser enthalten sein. Diese Lösung ist stabil und weitgehend unempfindlich gegen PH-Schwankungen. Textilien, Garne, Leder, Papier, Kunststofffolien können darin getränkt werden oder damit besprüht, oder mit Walzen bedruckt werden. Die Substrate erhitzt man darauf vorteilhaft einige Minuten auf etwa  $120 - 150^{\circ}\text{C}$  und erhält so sehr stabile oleophobe und hydrophobe Oberflächeneigenschaften. Als Formtrennmittel für Kunststoff, Holz oder Metallformen läßt sich diese Lösung gleichfalls verwenden. Die antiadhäsiven Eigenschaften sind so groß, daß damit behandelte Klebebandrückseiten und Abdeckfolien leicht von der Klebstoffseite gelöst werden können.

Beispiel 1

50 g 1-Jodperfluorheptan werden mit 30 g Vinyltrichlorsilan oder 28 g Vinylmethyldichlorsilan gemischt und gemäß dem Verfahren nach B 76 756 IV b/12 o thermisch zur Reaktion gebracht. Hiersu tropft man das Gemisch mit einer Geschwindigkeit von 0,36 cm/min in ein leicht geneigtes Glasrohr von 900 mm Länge und 10 mm innerem Durchmesser, das auf 340°C geheizt wird. Die austretenden Dämpfe werden kondensiert und bestehen neben 20 % nicht umgesetzten Perfluoralkyljodid und dem überschüssigen Vinylchlorsilan aus einem Gemisch von  $C_7F_{15}-CH_2-CH_2-SiCl_3$  und  $C_7F_{15}-CH=CH-SiCl_3$ , oder bei Einsatz von Vinylmethyltrichlorsilan aus den analogen Fluoralkyl- bzw. Fluoralkenylmethyldichlorsilanen. Nach Abdestillieren der nicht umgesetzten Reaktionskomponenten wird das über 100°C bei 20 mm siedende Reaktionsgemisch in 200 cm Diisopropyläther gelöst und diese Lösung langsam in ein heftig gerührtes Gemisch aus 2300 g 0,6 % Natriumamalgam und 50 g Äthylenglykol oder 50 g 1,3-Tri-methylglykol oder 70 g Glycerin oder 100 g Diglycerin getropft. Darauf wird bei 40°C mit Natriumamalgam gerührt und nach Neutralisation mit gasförmiger HCl der Diisopropyläther abdestilliert. Der Rückstand wird in Wasser gelöst. Eine solche 0,5 %ige wässrige Lösung imprägniert viele Substrate faseriger, poröser, aber auch glatter Oberfläche stark oleophob und hydrophob. Hiersu ist es vorteilhaft nach dem Tauchen, Tränken oder Bedrucken die Imprägnierung durch Erhitzen auf ca. 100 - 150°C 4 Minuten lang bis

eine Stunde, oder durch langes Lagern auszuhärten. Will man jodfreies Imprägniermittel, so läßt man eine neutrale Lösung des Rückstandes, den man nach der Reduktion und Abdampfen des Diisopropyläthers erhält, in Isopropanol oder anderen polaren Flüssigkeiten über einen chloridbeladenen Anionenaustauscher laufen, der vorteilhaft mit Alkoholen oder Äther statt mit Wasser gequollen ist. So erhält man ein in Wasser lösliches, jodidfreies Imprägniermittel, das in Wasser auch nach 20 Tagen noch keine Fällung zeigt. Das so erhaltene wasserfreie Konzentrat von dem das alkoholische Lösungsmittel durch Tetrahydrofuran ersetzt wurde, wird mit 25 g Epichlorhydrin vermischt und mit 9 g Natriumoxydpulver bei 40°C zwei Stunden gerührt. Darauf wird vorsichtig in der Kälte mit HCl-Gas neutralisiert. Man erhält auf diese Weise ein Fluorsiliconprodukt, dessen freie Hydroxygruppen am Alkoxyrest teilweise durch Glycidyläthergruppen ersetzt sind. Diese flüssigen Verbindungen sind vollkommen in Wasser löslich und besitzen außer ihrer starken oleophoben Imprägnierwirkung noch die Eigenschaft, Baumwolle und Zellwolle knitterfest zu machen.

Beispiel 2

25 g 1-Jodperfluorheptan oder 26 g 1-Jod-8-chlorperfluoroktan werden mit 16 g Vinyltrichlorsilan oder Vinylmethyldichlorsilan vermischt und als Gas mit einer Verweilzeit von 30 sec bei  $340^{\circ}\text{C}$  gemäß dem Verfahren nach B 76 756IVb/12 o bei 1 atm durch ein gläsernes Reaktionsrohr von 900 mm Länge und 10 mm Durchmesser geleitet. Das durch Abkühlen kondensierte Reaktionsprodukt wird, nach Abdestillieren des überschüssigen Ausgangsmaterials im Vakuum von 20 mm, in 100 ccm Diisopropyläther gelöst und in eine heftig gerührte Mischung aus 70 ccm Methanol mit überschüssigem flüssigem Natriumamalgam getropft. Man rührt noch etwa 1 Stunde nach und prüft, ob noch Natrium im Quecksilber ist, was durch Wasserstoffentwicklung einer Amalgamprobe mit verdünnter Essigsäure festgestellt werden kann. Falls diese Probe negativ ausfällt muß nochmals Natriumamalgam zugesetzt und 1 Stunde gerührt werden. Die so reduzierte Probe wird mit gasförmiger HCl nach Abtrennen vom Amalgam neutralisiert und dann mit 200 ccm Wasser ausgeschüttelt. Die wässrige Lösung enthält nun alle Natriumhalogenide, wovon Jod zurückgewonnen werden kann. Die ätherische Lösung wird nochmals mit Wasser gewaschen und dann mit Calciumchlorid getrocknet. Dann werden 30 g Diglykol, 40 g Triglykol oder 25 g Triglykolmonomethyläther zusammen mit 30 ccm Tetrahydrofuran zugesetzt und nach Zusatz von etwa 0,1 g Natriumethylat oder eines anderen bekannten

Umesterungskatalysators, wie p-Toluolsulfonsäure, quaternäre Ammoniumbase, oder Trifluoressigsäure unter Druck und kräftigem Schütteln auf 100°C erhitzt. Dann kann man nach dem Abkühlen und Entleeren des Druckgefäßes das Lösungsmittel bei 100°C abdestillieren, eventuell freigewordenen Alkohol abtreiben und dann nach dem Erkalten den Katalysator durch Neutralisierung unwirksam machen.

Die so erhaltenen flüssigen Verbindungen lösen sich vollständig in Wasser und wässrigen Lösungen niederer Alkohole, wie auch in anderen polaren Lösungsmitteln. Diese wässrigen Lösungen sind länger als 30 Tage stabil und ohne Ausflocken haltbar und zeigen in Konzentrationen bis zu 2 ‰ herab einen hohen oleophoben und hydrophoben Imprägniereffekt, der die Substrate stark schmutzabweisend und antiadhäsiv macht. Man benetzt die Substrate, wie z.B. Textilien, Papier, Folien, oder Leder durch Tauchen, Bedrucken oder Besprühen, trocknet und erhitzt nach Möglichkeit einige Minuten bis zu einigen Stunden auf 90°C bis 150°C oder höher, um das Material auszukondensieren. Man kann Alkali, quaternäre Ammoniumbasen in Mengen von 1 ‰ oder weniger zusetzen oder nachträglich auftragen und auf diese Weise die Härtetemperatur oder die Härtezeit des Silicons wesentlich herabsetzen. Je ein Stück Baumwollpopeline, Filterpapier Zellulose regeneratfolie, werden in einer 1 ‰ wässrigen Lösung dieser Probe getaucht, durch Erhitzen auf 130°C getrocknet und etwa 10 Minuten bei dieser Temperatur gehalten. Ein

Wildlederstück, in der selben Lösung getaucht, wird nach dem Abquetschen getrocknet und mit einer 0,1 % alkoholischen Benzyltrimethylammoniumhydroxylösung besprüht. Nach 1 Tag Lagerzeit ist das Leder stark öl-, schmutz- und wasserabweisend. Das Popelinestück und das Filterpapier, wie auch die Folie haben dieselben Eigenschaften. Der Hydrophobeeffekt wird nach einmaligen Auswaschen mit Wasser noch wesentlich besser, so daß eine Benetzung auch unter drastischen Bedingungen kaum mehr gelingt. Dieser Effekt ist auch noch nach mehrmaligen Waschen oder chemischen Reinigen noch vorhanden. Die Folie ist stark klebstoffabweisend und kann, sofern sie durch Bedrucken nur einseitig imprägniert wurde, als vorzügliches Ausgangsmaterial zur Herstellung von Klebefolien und -bändern verwendet werden.

### Beispiel 3

43 g 1-Jodperfluortetradecan oder 48 g 1-Jodperfluorhexadecan werden, wie in Beispiel 2, mit 16 g Vinyltrichlorsilan umgesetzt und das Reaktionsprodukt nach Abdestillieren des überschüssigen Vinyltrichlorsilans bei 100°C und 10 mm Hg wie in Beispiel 2, zum Fluoralkyltrimethoxysilan umgesetzt und reduziert. Das erhaltene jodfreie Silan wird mit 60 g Polyglykol 400 oder 60 g  $\text{HO}[\text{C}_2\text{H}_4\text{O}]_{10}\text{-CH}_3$  und 0,2 g Natrium-methylat und 80 ccm THF als Lösungsvermittler nach, in Beispiel 2, angegebener Weise katalytisch umgesetzt und an-

schließlich mit HCl neutralisiert. Das so hergestellte Produkt ist in Wasser unbeschränkt löslich. Eine 1 % wässrige Lösung ist außerordentlich stabil und ein vorzügliches Imprägniermittel für Textilien, Papier, Leder und andere Substrate. Diese Lösung hat eine hohe Netzkraft und schäumt etwas. Der Lösung können Epoxyverbindungen zur Knitterfestimprägnierung beigelegt werden. Wie in Beispiel 2 wird das Silicon auf dem Substrat waschfest ausgehärtet und verleiht dann diesen eine hohe kohlenwasserstoff- und wasserabstoßende Wirkung. Benzin, Heptan, Cyclohexan und Wasser benetzen nicht. Die schmutzabweisende Wirkung ist dadurch hervorragend. Die wässrigen Lösungen lassen sich sparsamer anwenden als alle anderen Fluorharze mit Perfluorkohlenstoffketten von  $C_8$  und weniger.

#### Beispiel 4

45 g 1-Jodperfluoroktan oder 42 g 1-Jod-8-hydrogenperfluoroktan werden mit 30 g Vinyltrichlorsilan oder 28 g Vinylmethyldichlorsilan nach Methode von Beispiel 2 umgesetzt. Das erhaltene Fluoralkyltrichlorsilan wird nach Abdestillieren des nicht umgesetzten Ausgangsmaterials mit 50 g Essigsäureanhydrid umgesetzt und kurze Zeit aufgeköcht. Darauf wird noch 30 g Eisessig zugelegt und 200 g Tetrahydrofuran als Lösungsmittel. Diese Lösung wird mit Zinkspänen 3 Stunden geschüttelt, worauf man entweder alles Lösungsmittel, Eisessig und Acetanhydrid abdestilliert und durch Oxydation das Jod aus dem Destillat freisetzt, oder

alles Jodid nach Abtrennen des Zinks mit Blei-II-acetat fällt. Überschüssiges Blei wird mit Ammonchlorid gefällt. Nach Abfiltrieren des Niederschlags, Abdestillieren aller Lösungsmittel wird 100 g Polytetramethylenglykoläther, mit einem mittleren Molgewicht von 350 oder 25 g Glycidol oder 60 g Triglykolmonoacetat zugesetzt und die freigewordene Essigsäure aus dem Fluoralkylsiliciumtriacetat im Vakuum abdestilliert. Das erhaltene Produkt ist wasserlöslich und als wässrige verdünnte Lösung als Oleophobierungsmittel zur Imprägnierung von Textilien und Kunstleder vorzüglich geeignet, wobei man nach Beispiel 2 vorgeht.

#### Beispiel 5

65 g 1-Jodperfluordecen oder 1-Jod-10-Chlorperfluordecen oder 75 g Telomerprodukt aus Pentafluorjodäthan und Chlortrifluoräthylen, das mit einer Kohlenstoffkette von 10, gemäß dem Verfahren von B 74 630 IV b/12 o, gewonnen worden ist, wurde mit 30 g Vinyltrichlorsilan oder 32 g Allyltrichlorsilan nach dem Verfahren gemäß B 76 756 IV b/12 o bei 330°C und 40 sec Verweilzeit umgesetzt. Das Reaktionsprodukt wird nach Abdestillieren des überschüssigen Ausgangsmaterials mit 200 ccn Diisopropyläther versetzt und wie in Beispiel 2, zu Trimethoxysilan umgesetzt und reduziert. Dann wird mit Wasser ausgewaschen und das Lösungsmittel abgedampft. Es werden 100 ccn Tetrahydrofuran - Diisopropyläther 1 : 1 zugefügt und darin 25 g Glykolsäure



oder 30 g  $\beta$ -Oxypropionsäure gelöst. Nach Zugabe von 0,2 g p-Toluolsulfonsäure wird unter Rühren im Autoklaven 2 Stunden auf 100°C erhitzt. Nach dem Abkühlen und Abpuffern mit etwas Natriumacetat wird ein wasserlösliches Fluoralkylsilicon gewonnen, dessen wässrige und nichtwässrige Lösungen als vorzügliches Imprägniermittel anwendbar sind. Neutralisiert man diese Lösung mit etwas Ammoniak, so erhält man stark netzende Imprägnierlösungen. Sie eignen sich besonders für schwere Textilien, die wie in Beispiel 2 behandelt werden.

#### Beispiel 6

65 g 1-Jodperfluoroktan oder 63 g 1-Jod-8-hydrogenperfluoroktan werden mit 30 g Vinyl- oder Allyltrichlorsilan oder Vinylmethyldichlorsilan, wie in Beispiel 2 oder 3 beschrieben, umgesetzt. Das erhaltene Additionsprodukt wird nach Abdestillieren des überschüssigen Ausgangsmaterials mit 100 cm Tetrahydrofuran Gemischt und langsam unter Rühren zu einem Gemisch aus 110 g Äthoxylierter Glykolsäure mit einem mittleren Molgewicht von 260, oder 60 g Triglykolmonoacetat mit Zinkstaub, Zinkspänen und Ammonbromid und 30 cm Tetrahydrofuran getropft. Nach zweistündigem Rühren wird abfiltriert und die Lösung über einen entwässerten und mit THF gequollenen, chloridbeladenen Anionenaustauscher geführt. Man erhält eine in Wasser lösliche, jodfreie Fluorsiliconlösung, deren Auflösung in Wasser gute Oleophob-

und Hydrophobeeffekte nach einer Härtezeit von 5 Minuten bei 130°C auf Textilien, Papier und anderen Substraten hervorruft. Diese wässrigen Lösungen sind nach vielen Tagen noch stabil.

#### Beispiel 7

65 g 1-Jodperfluordecen oder 70 g 1-Jod-8-Bromperfluordecen werden mit 30 g Vinyltrichlorsilan oder Vinylmethyldichlorsilan, wie in Beispiel 2 umgesetzt. Dieses Umsetzungsprodukt wird nach Abdestillieren des überschüssigen Vinylchlorsilans mit 200 ccm Diisopropyläther verdünnt und unter heftigem Rühren zu einem Gemisch aus 100 ccm Methanol mit überschüssigem Natriumamalgam getropft. Nach einstündigem Rühren wird vom Amalgam getrennt und mit gasförmiger HCl neutralisiert. Darauf wird mit Wasser zweimal ausgeschüttelt und die Lösung getrocknet. Nach Abdestillieren von 120 ccm Diisopropyläther wird mit 70 ccm Tetrahydrofuran verdünnt und darauf 25 g Monoäthanolamin oder 60 g Diäthanolamin oder 100 g Triäthanolamin zusammen mit 1 g Natriumethylat zugesetzt. Darauf wird im Schüttelautoklaven 2 Stunden auf 100°C erhitzt. Man bläst dann alles Lösungsmittel und den freigewordenen Alkohol bei dieser Temperatur ab und erhitzt nochmals 2 Stunden. Dann kühlt man ab und neutralisiert das Reaktionsprodukt mit gasförmiger HCl bis auf PH = 8,5. Das flüssige Produkt ist vollkommen in Wasser löslich. Seine wässrigen Lösungen

sind sehr stabil und verleihen Textilien, Wolle, Papier, Leder, Holzteilen und lackierten Gegenständen, wie auch Metalloberflächen nach dem Benetzen und Trocknen starke schmutz- und ölabweisende Eigenschaften.

Man erhitzt die mit 3 bis 0,3 %igen Lösungen benetzten Substrate zur schnelleren Aushärtung auf Temperaturen zwischen 80 und 250°C. Benzin dringt in solche Baumsollstücke nicht mehr ein. Die Substrate sind besonders nach einmalige Auswaschen mit Wasser gleichfalls stark hydrophob. Diese Lösungen lassen sich vorzüglich als Trennmittel für Vulkanisier- und andere Formen verwenden.

Patentansprüche

- 1.) Verfahren zur Herstellung eines wasserlöslichen Imprägniermittels zur oleophoben, hydrophoben, antiadhäsiven und schmutzabweisenden Ausrüstung von Textilien, Papier, Leder, Folien und anderen Substraten, dadurch gekennzeichnet, daß man reaktionsfähige di- oder trifunktionelle Fluoralkylsiliziumverbindungen mit wasserlöslichen aliphatischen Hydroxylverbindungen ganz oder teilweise umsetzt, die in 2 bis 4 Stellung zur Hydroxylgruppe ein oder mehrere, als Elektronendonatoren wirkende Heteroatome, wie Sauerstoff, Stickstoff, oder ihre Homologen enthalten.
- 2.) Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß man die Fluoralkylsiliziumverbindungen mit nachstehend typisierten Esterkomponenten zur Herstellung der wasserlöslichen Fluoralkylalkoxysilane umsetzt:
  - 1,2- und 1,3-Glykole,
    - vorzugsweise Äthylenglykol und 1,3-Propanediol, ihre Halbestere und Halbäther
  - Polyole
    - vorzugsweise Glycerin oder Diglycerin und ihre teilweise veresterten oder verätherten Derivate,
  - Oxycarbonsäuren
    - vorzugsweise Glykol- und Oxypropionsäure, ihre Glykol- und Polyglykolester oder -äther, sowie ihre Salze, Nitrile oder Amide

# Alkanolamine

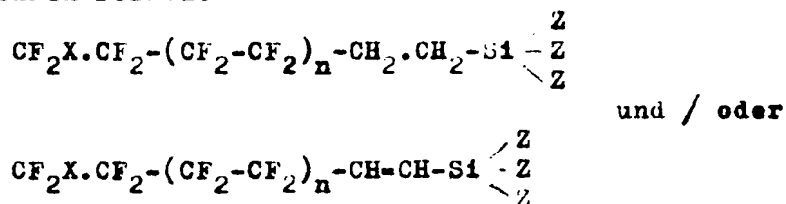
vorzugsweise Mono- und Diäthanolamin und ihre Polyglykoläther

## Polyäther

insbesondere Diglykol, Tri- und Polyäthylenglykol, ihre Halbesther oder Halbäther

3.) Verfahren nach Anspruch 1 und 2, dadurch gekennzeichnet, daß man Fluoralkylsiliziumverbindungen in angegebener Weise umsetzt, die eine oder zwei Kohlestoffketten mit mindestens zwei, vorzugsweise 3 bis 9 -CF<sub>2</sub>-CF<sub>2</sub>-, oder -CFCl-CF<sub>2</sub>-gruppen tragen, welche mindestens durch ein, vorzugsweise zwei oder mehr Kohlenstoffatome vom Siliziumatom entfernt sind und die am anderen Ende durch ein Halogen, insbesondere Fluor und Chlor, Wasserstoff oder -CH<sub>3</sub>, -CF<sub>2</sub>H, -CF<sub>2</sub>-Halogen-gruppen abgeschlossen sind. Außer den Fluoralkylgruppen kann höchstens ein anderer organischer Rest am Silizium gebunden sein.

4.) Verfahren nach Anspruch 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, daß man vorzugsweise Fluoralkylsiliziumverbindungen der allgemeinen Formel:



mit n = 2 bis 9

X = Halogen oder Wasserstoff, vorzugsweise Fluor und Chlor

Z = Halogen, Schwefel, Stickstoff, Acylrest, Amino- oder Alkoxygruppe, vorzugsweise Chlor, Acetyl- oder Methoxygruppe

mit den Verbindungen gemäß Anspruch 2 umgesetzt.

- 5.) Verfahren nach Anspruch 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, daß man als Esterkomponente vorzugsweise Glykol, Di-, Tri- und Polyglykole und Äthanolamine einsetzt.
- 6.) Stabile wässrige Fluorsiliconimprägnierung und ihre Verwendung zum Oleophobieren, Hydrophobieren und zur schmutzabweisenden und antiadhäsiven Ausrüstung von Textilien, Papier, Leder, Folien und anderen Substraten, dadurch gekennzeichnet, daß man Fluoralkylalkoxysilane, gemäß Anspruch 1, die mindestens eine Esterkomponente, gemäß Anspruch 2, als Alkoxygruppe gebunden enthalten, in Wasser oder wässrigen Lösungen anderer Stoffe löst, wobei der PH-Wert vorteilhaft zwischen 2 bis 9 liegen soll, was gegebenenfalls durch Ammonacetat als Puffer erreicht werden kann, und Textilien, Papier, Leder und Kunststofffolien damit benetzt oder tränkt, trocknet und die Substrate vorteilhaft mehrere Minuten auf Temperaturen bis 150°C erhitzt, gegebenenfalls unter Verwendung eines Umesterungskatalysators für Alkoxysilane.
- 7.) Verfahren nach Anspruch 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, daß man die Halbäther oder -ester der Mono-, Di-, Tri-, oder Polyglykole, oder des Diäthanolamins einsetzt.

909806/1081

BAD ORIGINAL